

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-313443

(P2003-313443A)

(43) 公開日 平成15年11月6日 (2003.11.6)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テーマコード(参考)
C 0 8 L 101/10		C 0 8 L 101/10	4 F 0 7 1
C 0 8 J 5/18	C E R	C 0 8 J 5/18	C E R 4 J 0 0 2
	C E Z		C E Z 5 F 0 3 6
C 0 8 K 3/00		C 0 8 K 3/00	
5/00		5/00	
審査請求 未請求 請求項の数9 O L (全 8 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号 特願2002-124659(P2002-124659)

(22) 出願日 平成14年4月25日 (2002.4.25)

(71) 出願人 000002174

積水化学工業株式会社

大阪府大阪市北区西天満2丁目4番4号

(72) 発明者 福井 弘司

大阪府三島郡島本町百山2-1 積水化学工業株式会社内

(72) 発明者 川端 和裕

大阪府堺市築港新町3-5-1 積水化学工業株式会社内

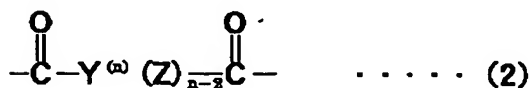
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 光硬化性組成物及びこれを用いた熱異方伝導構造体、熱異方伝導構造体の製造方法並びに熱伝導性シート

(57) 【要約】

【課題】 貼り合わせ加工性や密着性に優れると共に、熱伝導性に優れた光硬化性組成物及びこれを用いた熱異方伝導構造体、熱異方伝導構造体の製造方法、並びに、熱伝導性シートを提供する。

【解決手段】 少なくとも一般式(1)で表される官能基を有する化合物(A)及び一般式(2)で表される官能基を有する化合物(B)からなり、硬化物の熱伝導度が0.4(W/m・K°)以上である光硬化性組成物。



BEST AVAILABLE COPY

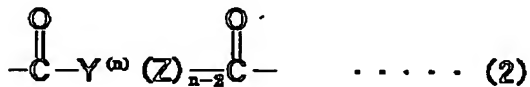
(2)

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 少なくとも一般式(1)で表される官能基を有する化合物(A)及び一般式(2)で表される官能基を有する化合物(B)からなる光硬化性組成物であって、該光硬化性組成物の硬化物の熱伝導度が0.4

(W/m・K)以上であることを特徴とする光硬化性組成物(I)。

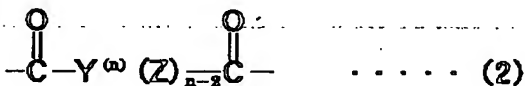
## 【化1】



〔式中、Rは炭化水素基を示し、Xは加水分解性を有する官能基を示す。mは2又は3を示す。Y<sup>(n)</sup>は共有結合性官能基をn個有する酸素、窒素、リン又は炭素を示し、Zは炭化水素基又はオキシド基を示す。nは2～5の整数を示す(但し、オキシド基はnが4又は5のときに限る)。〕

【請求項2】 少なくとも一般式(1)で表される官能基を有する化合物(A)、一般式(2)で表される官能基を有する化合物(B)及び熱伝導性フィラー(C)からなることを特徴とする光硬化性組成物(II)。

## 【化2】



〔式中、Rは炭化水素基を示し、Xは加水分解性を有する官能基を示す。mは2又は3を示す。Y<sup>(n)</sup>は共有結合性官能基をn個有する酸素、窒素、リン又は炭素を示し、Zは炭化水素基又はオキシド基を示す。nは2～5の整数を示す(但し、オキシド基はnが4又は5のときに限る)。〕

【請求項3】 上記化合物(B)が、カルボン酸無水物、カルボン酸イミド及びジアシルホスフィンオキサイドから選ばれる一種以上であることを特徴とする請求項1又は2記載の光硬化性組成物。

【請求項4】 上記熱伝導性フィラー(C)の熱伝導度が1.0(W/m・K)以上であることを特徴とする請求項2又は3記載の光硬化性組成物。

【請求項5】 発熱体と放熱体とが、請求項1～4のいずれか1項に記載の光硬化性組成物を介して接合されていることを特徴とする熱異方伝導構造体。

【請求項6】 上記発熱体がプラズマディスプレイモジュールであり、上記放熱体がアルミ板であることを特徴とする請求項5記載の熱異方伝導構造体。

2

【請求項7】 上記発熱体が集積回路モジュールであり、上記放熱体がヒートシンク又は筐体であることを特徴とする請求項5記載の熱異方伝導構造体。

【請求項8】 請求項1～4のいずれか1項に記載の光硬化性組成物を、発熱体又は放熱体の少なくともいずれか一方に塗布し、塗布面に光を照射した後、両方を貼り合わせることを特徴とする熱異方伝導構造体の製造方法。

【請求項9】 請求項1～4のいずれか1項に記載の光硬化性組成物の硬化物からなることを特徴とする熱伝導性シート。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、光硬化性組成物及びこれを用いた熱異方伝導構造体、熱異方伝導構造体の製造方法、並びに、熱伝導性シートに関する。

## 【0002】

【従来の技術】従来より、発熱体と放熱体を固定する場合、熱伝導性グリースを塗布した後に、勘合又はかしめの様な物理的固定によるがあった。しかし、熱伝導性グリースは本来凝集力が低いため、過剰に塗布した場合は余分なグリースがはみ出し、電気回路を汚染したり、熱のためにグリースが流失し、十分な熱伝導性を維持できないといった問題点があった。

【0003】このような熱伝導性グリースの問題を回避するために、例えば、熱伝導性シートが開示されている(特開2002-80617号公報)。しかしながら、発熱体と放熱体を貼り合わせる際に、接合面にエアを巻き込むことにより空気層が形成されることがあり、このため熱伝導性が著しく低下するといった問題点があった。

【0004】また、このような問題点を解決するために、光硬化性組成物を介して発熱体と放熱体を貼り合わせることが検討されている。光硬化性組成物は、貼り合わせるもの同士の密着性や接着性が確保できると共に、光照射から継続的に硬化反応が進行し、速やかに次工程へ移行できる程度の初期接着性を発現する等の利点を有するが、熱伝導性が不足する場合があります、発熱体から出る熱を放熱体まで到達させることが困難な場合があった。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記に鑑み、貼り合わせ加工性や密着性に優れると共に、熱伝導性に優れた光硬化性組成物及びこれを用いた熱異方伝導構造体、熱異方伝導構造体の製造方法、並びに、熱伝導性シートを提供することを目的とする。

## 【0006】

【課題を解決するための手段】本発明の請求項1記載の光硬化性組成物(I)は、少なくとも一般式(1)で表される官能基を有する化合物(A)及び一般式(2)で表される官能基を有する化合物(B)からなる光硬化性

(3)

3

組成物であって、該光硬化性組成物の硬化物の熱伝導度が0.4 (W/m・K) 以上であることを特徴とする。

【0007】本発明の請求項2記載の光硬化性組成物

(II) は、少なくとも一般式(1)で表される官能基を有する化合物(A)、一般式(2)で表される官能基を有する化合物(B)及び熱伝導性フィラー(C)からなることを特徴とする。

【0008】以下、本発明を詳細に説明する。本発明で用いられる化合物(A)は少なくとも一般式(1)で表される官能基を有する。

【0009】

【化3】



【0010】式中、Rは炭化水素基を示し、Xは加水分解性を有する官能基を示す。mは2又は3を示す。

【0011】上記化合物(A)としては、珪素原子に加水分解性の官能基(X)が2〜3個置換した官能基構造を有する化合物である。ここで、加水分解性基Xとは珪素と官能基Xの結合が加水分解性をしめす官能基である。具体的には、例えば、アルコキシ基、オキシム基、アルケニルオキシ基、アセトキシ基、塩素、臭素、ヨウ素等のハロゲンにより置換させたもの等が挙げられる。貯蔵安定性の観点から、アルコキシ基が好ましい。アルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、プロピルオキシ基、イソプロピルオキシ基、ブトキシ基、tert-ブトキシ基、フェノキシ基、ベンジルオキシ基等を挙げることができる。ジアルコキシシリル基あるいはトリアルコキシシリル基の場合、同じアルコキシ基を用いても良いし、異なるアルコキシ基を組み合わせて用いても良い。また、種類の異なる官能基Xを組み合わせて用いても良いし、異なる化合物Aを複数組み合わせ用いても良い。

【0012】炭化水素基Rとしては、脂肪族系炭化水素基、不飽和脂肪族系炭化水素基、芳香族系炭化水素基等の炭化水素基が挙げられる。なお、これらの炭化水素基はアミノ基、水酸基、エーテル基、エポキシ基、重合性不飽和基、ウレタン基、ウレア基、イミド基、エステル基等の架橋反応を阻害しない官能基もしくは結合を有していても良い。

【0013】上記化合物(A)としては、上記一般式(1)で表される官能基を一分子中に複数官能基を有する化合物であってもよい。また、異なる種類の官能基を有する化合物であってもよい。例えば、プロピレングリコールやエチレングリコール、ブチレングリコール等のアルキレングリコールをモノマーユニットとするポリマー、エステル結合を持つポリエステル、アミド結合を持つポリアミド、カーボネート結合を有するポリカーボネート、ポリメタクリレート、ポリアクリレート、ポリスチレン、ポリオレフィン等のポリマーや、これら共重合体に上記一般式(1)で表される官能基を含有させた化

4

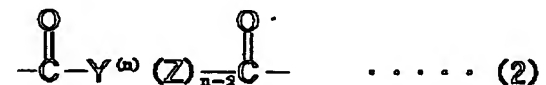
合物を挙げることができる。官能基の上記ポリマーへの置換位置としては、ポリマーの末端、側鎖、及び末端と側鎖の両方に位置していても何等问题はない。

【0014】上記化合物(A)としては、鐘淵化学工業社から商品名MSポリマーとしてMSポリマー「S-203」、「S-303」、「S-903」、「エビオン」等；サイリルポリマーとしてサイリル「SAT-200」、「MA-403」、「MA-447」等；旭硝子社からエクセスター「ESS-2410」、「ESS-2420」、「ESS-3630」等；チッソ社からアセトキシ末端ポリジメチルシロキサン「PS363.5」、ジメチルアミノ末端ポリジメチルシロキサン「PS383」、エトキシ末端ポリジメチルシロキサン「PS393」、ステアリロキシ末端ポリジメチルシロキサン「PS053.5」、トリエトキシシリル変性ポリ(1,2-ブタジエン)「PS078.5」、(N-トリメトキシシリルプロピル)ポリアザミド「PS075」、(N-トリメトキシシリルプロピル)ポリエチレンイミン「PS076」、(N-トリメトキシシリルプロピル)-O-ポリエチレンオキサイドウレタン「PS077」等の市販の化合物を用いても良い。

【0015】本発明で用いられる化合物(B)は少なくとも一般式(2)で表される官能基を有する。

【0016】

【化4】



【0017】式中、Y<sup>(n)</sup>は共有結合性官能基をn個有する酸素、窒素、リン又は炭素を示し、Zは炭化水素基又はオキシド基を示す。nは2〜5の整数を示す(但し、オキシド基はnが4又は5のときに限る)。

【0018】上記化合物(B)としては、上記一般式(2)で表される官能基を有する化合物であればよく、一分子中に複数の官能基を有する化合物であってもよく、また、異なる種類の官能基を有する化合物であってもよい。また、本発明の光硬化型組成物において異なる種類の化合物(B)を複数組み合わせ用いてもよい。

【0019】ここで、上記一般式(2)で表せる官能基としては、酸素、硫黄、窒素、リン、炭素より選ばれる原子Yに対し、カルボニル基が2個結合した化合物であって、原子Yの価数に応じて適宜炭化水素置換基あるいはオキシド基Zを有する。上記炭化水素基としては、例えば、脂肪族系炭化水素基、不飽和脂肪族系炭化水素基、芳香族系炭化水素基等の炭化水素基が挙げられる。なお、これらの炭化水素基はアミノ基、水酸基、エーテル基、エポキシ基、重合性不飽和基、ウレタン基、ウレア基、イミド基、エステル基等の架橋反応を阻害しない官能基もしくは結合を有していても良い。また、異なる種類の置換基Zを組み合わせて用いてもよい。

(4)

5

【0020】また、化合物(B)の例としては、有機基による環状化合物や、同じ環状鎖の中に複数個の同種又は異種の上記一般式(2)で表される官能基を有する化合物が挙げられる。さらに、複数の同種あるいは異種のこれら環状化合物を、有機基で結合した化合物や、複数の同種又は異種のこれら環状化合物をユニットとして少なくとも1個含む双環化合物等を挙げることができる。

【0021】上記化合物(B)としては、カルボン酸無水物、カルボン酸イミド、ジアシルホスフィンオキサイドは、光反応性及び化合物(A)に対する溶解性に優れているため、好適に用いることができる。これらは単独で用いられてもよく、2種以上が併用されてもよい。

【0022】上記化合物(B)としては、例えば、Yが酸素の場合、酢酸無水物、プロピオン酸無水物、ブチル酸無水物、イソブチル酸無水物、バレリク酸無水物、2-メチルブチル酸無水物、トリメチル酢酸無水物、ヘキサ酸無水物、ヘプタン酸無水物、デカン酸無水物、ラウリル酸無水物、ミリスチル酸無水物、パルミチン酸無水物、ステアリル酸無水物、ドコサン酸無水物、クロトン酸無水物、アクリル酸無水物、メタクリル酸無水物、オレイン酸無水物、リノレイン酸無水物、クロロ酢酸無水物、ヨード酢酸無水物、ジクロロ酢酸無水物、トリフルオロ酢酸無水物、クロロジフルオロ酢酸無水物、トリクロロ酢酸無水物、ペンタフルオロプロピオン酸無水物、ヘプタフルオロブチル酸無水物、コハク酸無水物、メチルコハク酸無水物、2, 2-ジメチルコハク酸無水物、イソブチルコハク酸無水物、1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸無水物、ヘキサヒドロ-4-メチルフタル酸無水物、イタコン酸無水物、1, -2, -3, 6-テトラヒドロフタル酸無水物、3, 4, 5, 6-テトラヒドロフタル酸無水物、マレイン酸無水物、2-メチルマレイン酸無水物、2, 3-ジメチルマレイン酸無水物、1-シクロペンテン-1, 2-ジカルボン酸無水物、グルタル酸無水物、1-ナフチル酢酸無水物、安息香酸無水物、フェニルコハク酸無水物、フェニルマレイン酸無水物、2, 3-ジフェニルマレイン酸無水物、フタル酸無水物、4-メチルフタル酸無水物、3, 3', 4, 4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸無水物、4, 4'-(ヘキサフルオロプロピリデン)ジフタル酸無水物、1, 2, 4, 5-ベンゼンテトラカルボン酸無水物、1, 8-ナフタレンジカルボン酸無水物、1, 4, 5, 8-ナフタレンテトラカルボン酸無水物が挙げられる。

【0023】上記化合物(B)の市販品としては、旭電化社製「アデカハードナーEH-700」、「アデカハードナーEH-703」、「アデカハードナーEH-705A」、;新日本理化社製「リカシッドTH」、「リカシッドHT-1」、「リカシッドHH」、「リカシッドMH-700」、「リカシッドMH-700H」、「リカシッドMH」、「リカシッドSH」、「リカレジ

6

ンTMEG」;日立化成社製「HN-5000」、「HN-2000」;油化シェルエポキシ社製「エピキュア134A」、「エピキュアYH306」、「エピキュアYH307」、「エピキュアYH308H」;住友化学社製「スミキュアーMS」等が挙げられる。

【0024】また、上記化合物(B)としては、マレイン酸無水物とラジカル重合性二重結合を持つ化合物との共重合体が挙げられる。このような共重合体としては、例えば、マレイン酸無水物と(メタ)アクリレートとの共重合体、マレイン酸無水物とスチレンの共重合体、マレイン酸無水物とビニルエーテルの共重合体等が挙げられる。

【0025】上記化合物(B)のより具体的な例として、例えばYが窒素の場合は、コハク酸イミド、N-メチルコハク酸イミド、 $\alpha$ ,  $\alpha$ -ジメチル- $\beta$ -メチルコハク酸イミド、 $\alpha$ -メチル- $\alpha$ -プロピルコハク酸イミド、マレイミド、N-メチルマレイミド、N-エチルマレイミド、N-プロピルマレイミド、N-tert-ブチルマレイミド、N-ラウリルマレイミド、N-シクロヘキシルマレイミド、N-フェニルマレイミド、N-(2-クロロフェニル)マレイミド、N-ベンジルマレイミド、N-(1-ピレニル)マレイミド、3-メチル-N-フェニルマレイミド、N, N'-1, 2-フェニレンジマレイミド、N, N'-1, 3-フェニレンジマレイミド、N, N'-1, 4-フェニレンジマレイミド、N, N'-(4-メチル-1, 3-フェニレン)ビスマレイミド、1, 1'-(メチレンジ-1, 4-フェニレン)ビスマレイミド、フタルイミド、N-メチルフタルイミド、N-エチルフタルイミド、N-プロピルフタルイミド、N-フェニルフタルイミド、N-ベンジルフタルイミド、ピロメリット酸ジイミド等が挙げられる。

【0026】上記化合物(B)のより具体的な例として、例えばYがリンの場合は、ビス(2, 6-ジメトキシベンゾイル)-2, 4, 4-トリメチル-ペンチルフォスフィンオキサイド、ビス(2, 4, 6-トリメチルベンゾイル)-フェニルフォスフィンオキsid等が挙げられる。

【0027】上記化合物(B)のより具体的な例として、例えばYが炭素の場合は、2, 4-ペンタンジオン、3-メチル-2, 4-ペンタンジオン、3-エチル-2, 4-ペンタンジオン、3-クロロ-2, 4-ペンタンジオン、1, 1, 1, 1-トリフルオロ-2, 4-ペンタンジオン、1, 1, 1, 5, 5, 5-ヘキサフルオロ-2, 4-ペンタンジオン、2, 2, 6, 6-テトラメチル-3, 5-ヘプタンジオン、1-ベンゾイルアセトン、ジベンゾイルメタン等のジケトン類;ジメチルマロネート、ジエチルマロネート、ジメチルメチルマロネート(←これでOKです)、テトラエチル 1, 1, 2, 2-エタンテトラカルボン酸等のポリカルボン酸エステル類;メチルアセチルアセトナート、エチルアセチルア

(5)

7

セトナート、メチルプロピオニルアセート等の $\alpha$ -カルボニル酢酸エステル類等が挙げられる。

【0028】本発明の光硬化性組成物(I)において、上記化合物(A)及び(B)の配合割合としては、化合物(A)100重量部に対して、化合物(B)は0.01~30重量部が好ましい。化合物(B)が0.01重量部未満の場合には光反応性を示すことは困難となることがあり、30重量部を超える場合には、光透過性が著しく低下する為、光照射面のみが重合あるいは架橋し、深部反応性が著しく低下することがある。より好ましくは、1~20重量部である。

【0029】上記光硬化性組成物(I)の硬化物の熱伝導度は、0.4(W/m・K)以上となされ、好ましくは1.0(W/m・K)以上である。熱伝導度が0.4(W/m・K)より小さくなると、後述する熱異方伝導構造体を使用することができない。尚、上記熱伝導度は、ASTM E1530に準拠して測定される値である。

【0030】次に、本発明の光硬化性組成物(II)について説明する。上記光硬化性組成物(I)の硬化物は熱伝導性を有するが、さらに熱伝導性を向上させるために、光硬化性組成物(II)において、化合物(A)及び(B)の他に、熱伝導性フィラー(C)が使用される。上記化合物(A)及び(B)は、光硬化性組成物(I)と同様のものが用いられる。

【0031】光硬化性組成物(II)に用いられる熱伝導性フィラー(C)は、熱伝導度1.0(W/m・K)以上であるものが好ましい。尚、この熱伝導度は、ASTM E1530に準拠して測定される値である。このような熱伝導性フィラー(C)としては、例えば、ダイヤモンド、サファイヤ、大理石、窒化アルミ、窒化ホウ素、アルミナ(29W/m・K)、シリカ(1.16W/m・K)、硝子、ムライト、雲母、硝子結合雲母、炭化珪素、ベリリア、マグネシア(37W/m・K)、チタニア、酸化錫、ジルコン、スピネル、チタン酸塩、グラファイト、カーボンブラック、炭酸カルシウム、クレー、鉛、アルミ(227W/m・K)、銅(385W/m・K)、鉄(71W/m・K)等の金属や無機物を挙げることができる。これらは単独で用いられてもよく、2種以上が併用されてもよい。

【0032】上記熱伝導性フィラー(C)の形状は、特に制限がなく、例えば、球状、回転楕円体状、短繊維状、鱗片状、針状のいずれであってもよい。

【0033】上記光硬化性組成物(II)における上記化合物(A)及び(B)の配合量は、光硬化性組成物

(I)と同様の理由により、化合物(A)100重量部に対して、化合物(B)は0.01~30重量部が好ましく、より好ましくは、1~20重量部である。

【0034】上記光硬化性組成物(II)における熱伝導性フィラー(C)の配合量は、光硬化性組成物の硬化物

8

の熱伝導度が0.4W/m・K以上になるように配合されれば良く、特に、配合割合の制限を受けないが、光硬化性組成物(II)に対して、5~70vol%が好ましく、より好ましくは30~65vol%である。熱伝導性フィラー(C)の配合量が少なくなると、熱伝導性を向上させる効果が十分に発現せず、多くなると硬化物の接着性や伸び特性が著しく低下する。

【0035】本発明で用いられる光硬化性組成物(I)及び(II)には、本発明の効果・目的を阻害しない範囲において、必要に応じて、上記一般式(1)で表される官能基を有する架橋促進剤、感光性を向上させるための増感剤、粘性特性を調整するための増粘剤・チキソトロップ材・減粘剤、引張り特性等を改善する物性調整剤、増量剤、補強剤、可塑剤、着色剤、難燃剤等の公知の機能を有する各種添加剤を加えても良い。

【0036】また、光照射後の化合物(A)の重合あるいは架橋反応を促進させるために、有機金属化合物を配合しても良い。偶発的あるいは必然的に光非照射部が発生する状況において好適に用いられる。上記有機金属化合物としては、ゲルマニウム、錫、鉛、硼素、アルミニウム、ガリウム、インジウム、チタニウム、ジルコニウム等の金属元素と有機基を置換してなる有機金属化合物を挙げることが出来る。有機金属化合物として、例えば、ジブチル錫ジラウレート、ジブチル錫オキサライド、ジブチル錫ジアセテート、ジブチル錫フタレート、ビス(ジブチル錫ラウリン酸)オキサライド、ジブチル錫ビスアセチルアセトナート、ジブチル錫ビス(モノエステルマレート)、オクチル酸錫、ジブチル錫オクトエート、ジオクチル錫オキサライド等の錫化合物、テトラ $n$ -ブトキシチタネート、テトライソプロポキシチタネート等のチタネート系化合物が挙げられる。これらは単独又は2種以上を併用して使用することが出来る。

【0037】有機金属化合物の配合割合は、光照射後、化合物(A)の反応を促進する限りにおいて何等制限を受けないが、光硬化性組成物100重量部に対して、0.01~10重量部が好ましい。0.01重量部より少ない場合には、光照射後の化合物(A)の反応促進を期待できなくなる場合があり、10重量部を超えると、光照射後の反応促進はするものの、反応物への影響が著しく現れることがある。より好ましくは、0.1~8重量部である。

【0038】光反応性を向上させるため、つまり、光の照射時間を短くする、光の照射エネルギーを低くする、あるいは、深部反応性を向上させる目的で、増感剤を配合しても良い。上記増感剤としては、例えば、4-(2-ヒドロキシエトキシ)フェニル(2-ヒドロキシ-2-プロピル)ケトン、 $\alpha$ -ヒドロキシ $\alpha$ 、 $\alpha'$ -ジメチルアセトフェノン、メトキシアセトフェノン、2,2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノン等のアセトフェノン誘導体化合物；ベンゾインエチルエーテル、ペ

9

ンゾインプロピルエーテル等のベンゾインエーテル系化合物；ベンジルジメチルケタール等のケタール誘導体化合物；ハロゲン化ケトン；アシルフォスフィンオキシド；アシルフォスフォナート；2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルフォリノプロパン-1-オン、2-ベンジル-2-N, N-ジメチルアミノ-1-(4-モルフォリノフェニル)-1-ブタノン；ビス(2, 4, 6-トリメチルベンゾイル)-フェニルフォスフィンオキシドビス(2, 6-ジメトキシベンゾイル)-2, 4, 4-トリメチルペンチルフォスフィンオキシド；ビス(η<sup>5</sup>-シクロペンタジエニル)-ビス(ペンタフルオロフェニル)-チタニウム、ビス(η<sup>5</sup>-シクロペンタジエニル)-ビス[2, 6-ジフルオロ-3-(1H-ピリ-1-イル)フェニル]-チタニウム；アントラセン、ペリレン、コロネン、テトラセン、ベンズアントラセン、フェノチアジン、フラビン、アクリジン、ケトクマリン、チオキサントン誘導体、ベンゾフェノン、アセトフェノン、2-クロロチオキサノン、2, 4-ジメチルチオキサノン、2, 4-ジエチルチオキサノン、2, 4-ジイソプロピルチオキサノン、イソプロピルチオキサノン等を挙げる  
ことができる。

【0039】上記増粘剤としては、化合物(A)との相溶性の高い高分子化合物から選ばれ、配合される化合物(A)の種類により適宜選択される。例えば、アクリル系高分子、メタクリル系高分子、ポリビニルアルコール誘導体、ポリ酢酸ビニル、ポリスチレン誘導体、ポリエステル類、ポリエーテル類、ポリイソブテン、ポリオレフィン類、ポリアルキレンオキシド類、ポリウレタン類、ポリアミド類、天然ゴム、ポリブタジエン、ポリイソブレン、NBR、SBS、SIS、SEBS、水添NBR、水添SBS、水添SIS、水添SEBS等を挙げる  
ことができる。また、これらの共重合体、官能基変成体を挙げる  
ことができ、これらを適宜組み合わせ用いてもよい。

【0040】上記チキソトロップ材としては、硬化前の光硬化性組成物がチキソトロピー性を発現するような物質から適宜選ばれる。例えば、コロイダルシリカ、ポリビニルピロリドン、疎水化炭酸カルシウム、ガラスバルーン、ガラスビーズ等を挙げられる。化合物(A)との親和性の高い表面を有するものを選択することが好ましい。

【0041】上記物性調整剤としては、各種のシランカップリング剤が用いられ、例えば、ビニルトリメトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、ジフェニルジメトキシシラン、3-アミノプロピルトリメトキシシラン、3-アミノプロピルメチルジメトキシシラン、3-アミノプロピルトリエトキシシラン、N

(6)

10

- (2-アミノエチル)-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-(2-アミノエチル)-3-アミノプロピルトリエトキシシラン、N, N'-ビス-[3-(トリメトキシシリル)プロピル]エチレンジアミン、N, N'-ビス-[3-(トリエトキシシリル)プロピル]エチレンジアミン、N, N'-ビス-[3-(トリメトキシシリル)プロピル]ヘキサエチレンジアミン、N, N'-ビス-[3-(トリエトキシシリル)プロピル]ヘキサエチレンジアミン等が挙げられ、これらは単独又は2種以上併用して用いられる。

【0042】上記増量剤としては、硬化前の光硬化性組成物に添加してチキソトロピー性を発現しないものが好適に利用でき、例えば、タルク、クレー、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、無水珪素、含水珪素、ケイ酸カルシウム、二酸化チタン、カーボンブラック等を挙げられる。これらは単独または2種以上併用して用いられる。

【0043】上記可塑剤としては、例えば、リン酸トリブチル、リン酸トリクレジル等のリン酸エステル類、フタル酸ジ옥チル等のフタル酸エステル類、グリセリンモノオレイル酸エステル等の脂肪酸-塩基酸エステル類、アジピン酸ジ옥チル等の脂肪酸二塩基酸エステル類、ポリプロピレングリコール類等が挙げられ、これらは単独または2種以上併用して用いられる。

【0044】その他、必要に応じて、タレ防止剤、酸化防止剤、老化防止剤、紫外線吸収剤、溶剤、香料、顔料、染料等を添加しても良い。

【0045】本発明の熱異方伝導構造体は、上記光硬化性組成物(I)又は(II)を介して、発熱体と放熱体とを接合することにより得ることができる。上記発熱体としては、例えば、プラズマディスプレイモジュール、集積回路モジュールが挙げられ、上記放熱体としては、例えば、アルミ板、ヒートシンク、筐体が挙げられる。

【0046】上記熱異方伝導構造体を製造する場合は、上記光硬化性組成物を発熱体又は放熱体のいずれか一方又は両方に塗布し、塗布面に光を照射した後、両方を貼り合わせる。

【0047】上記光照射に利用できる光源としては、感光性を向上させる目的で添加した増感剤に吸収する波長成分を含む光を発光できる光源であれば、特に限定されない。具体的には、例えば、低圧水銀灯、中圧水銀灯、高圧水銀灯、超高圧水銀灯、エキシマーレーザー、ケミカルランプ、ブラックライトランプ、マイクロウェーブ励起水銀灯、メタルハライドランプ、ナトリウムランプ、ハロゲンランプ、キセノンランプ、蛍光灯、太陽光、電子線照射装置等が用いられる。

【0048】また、フィルター等を用いて不要な波長成分を低減あるいは除去してもよいし、各種光源を組み合わせ用いても良い。各種光源の光硬化性組成物への照射手順としては、各種光源の同時照射、または、時間差



(7)

11

において逐次照射する方法や同時照射と逐次照射を組み合わせても良い。

【0049】本発明において、上記光硬化性組成物 (I) 又は (II) を光照射して硬化させたシート状物を、熱伝導性シートとして使用することができる。すなわち、本発明の光反応性組成物を所望の厚みでキャストし、その後、紫外線を照射して、所定の時間養生する事で熱伝導性シートを得ることができる。

【0050】

【発明の実施の形態】以下に実施例を挙げて本発明の態様を更に詳しく説明するが、本発明はこれら実施例のみに限定されるものではない。

【0051】(実施例1) 5L (リットル) のプラネタリーミキサー中で、遮光下、60℃でアルコキシシリル変性ポリプロピレングリコール (鐘淵化学社製「S-303」) 100g、無水マレイン酸5g、アシルホスフィンオキシド (チバスペシャリティケミカル社製「Ig-819」) 1g、シリカ (S.C.R. SIBELCO 社製「シベライトM-6000」) 150gを均一になるまで攪拌し、減圧脱泡して、光硬化性組成物を得た。

【0052】この光硬化性組成物を厚さ0.5mmとなるようにキャストして、その塗膜面に高圧水銀灯により照射量500mJ/cm<sup>2</sup> (365nm) で照射し、25℃で3日間養生して硬化皮膜を得た。得られた硬化皮膜の熱伝導率をASTM E1530に準拠して測定した結果、1.62 (W/m・K) であった。

【0053】上記光硬化性組成物を厚さ4mmのアルミ放熱板に1mm厚となるように塗布し、塗布面に高圧水銀灯により照射量500mJ/cm<sup>2</sup> (365nm) で照射した後、発熱体であるプラズマディスプレイモジュールを貼り合わせて、図1に示した熱異方伝導構造体を作製した。得られた熱異方伝導構造体のプラズマディスプレイモジュール側から、IR加熱装置を用いて80℃近辺まで加熱したところ、3分間でアルミ放熱板の温度が40℃近くに達した。

【0054】また、厚さ4mmのアルミ放熱板に1mm厚となるように塗布し、塗布面に高圧水銀灯により365nmの紫外線を照射量500mJ/cm<sup>2</sup> で照射後、直ちに、厚み10mmの板ガラスを貼り合わせ、ゴムローラーで圧着して、直ちに、アルミ放熱板のみを固定して立て掛けたが、24時間後のガラスのずれは1mm以下であった。

【0055】(実施例2) 5L (リットル) のプラネタリーミキサー中で、遮光下、60℃でアルコキシシリル変性ポリプロピレングリコール (鐘淵化学社製「S-303」) 100g、無水マレイン酸5g、アシルホスフィンオキシド (チバスペシャリティケミカル社製「Ig-819」) 1g、シリカ (S.C.R. SIBELCO 社製「シベライトM-6000」) 50gを均一になるまで攪拌し、減圧脱泡して、光硬化性組成物を得た。

12

【0056】この光硬化性組成物と厚さ0.5mmとなるようにキャストして、その塗膜面に高圧水銀灯により照射量500mJ/cm<sup>2</sup> (365nm) で照射し、25℃で3日間養生して硬化皮膜を得た。得られた硬化皮膜の熱伝導率をASTM E1530に準拠して測定した結果、0.54 (W/m・K) であった。

【0057】上記光硬化性組成物をアルミ放熱板に1mm厚となるように塗布し、塗布面に高圧水銀灯により照射量500mJ/cm<sup>2</sup> (365nm) で照射した後、発熱体であるプラズマディスプレイモジュールを貼り合わせて、図1に示した熱異方伝導構造体を作製した。得られた熱異方伝導構造体のプラズマディスプレイモジュール1側から、IR加熱装置を用いて80℃近辺まで加熱したところ、7分間でアルミ放熱板3の温度が40℃近くに達した。

【0058】(比較例1) 5L (リットル) のプラネタリーミキサー中で、遮光下、60℃でアルコキシシリル変性ポリプロピレングリコール (鐘淵化学社製「S-303」) 100g、無水マレイン酸5g、及び、アシルホスフィンオキシド (チバスペシャリティケミカル社製「Ig-819」) 1gを均一になるまで攪拌し、減圧脱泡して、光硬化性組成物を得た。

【0059】この光硬化性組成物と厚さ0.5mmとなるようにキャストして、その塗膜面に高圧水銀灯により照射量500mJ/cm<sup>2</sup> (365nm) で照射し、25℃で3日養生して硬化皮膜を得た。得られた硬化皮膜の熱伝導率をASTM E1530に準拠して測定した結果、0.09 (W/m・K) であった。この光硬化性組成物を使用して、実施例1と同様に、熱異方伝導構造体を作製し、得られた熱異方伝導構造体プラズマディスプレイモジュール側から、IR加熱装置を用いて80℃近辺まで加熱したところ、20分間でアルミ放熱板の温度が40℃近くに達した。

【0060】(実施例3) 実施例1と同様の光硬化性組成物を調整し、得られた光反応性組成物を、厚さ1mmのスポンジテープでポリエチレン板状に囲いを作成し、そこに光反応性組成物を流し込みブレードを使って均一に塗布したのち、高圧水銀灯により照射量500mJ/cm<sup>2</sup> (365nm) で照射し、25℃で3日間養生して、熱伝導性シートを得ることができた。得られた熱伝導性シートの熱伝導率をASTME1530に準拠して測定した結果、1.62 (W/m・K) であった。

【0061】

【発明の効果】本発明の光硬化性組成物は、上述の構成であり、熱伝導性に優れると共に貼り合わせ時にずれ等がないため加工性や密着性に優れる。また、本発明の光硬化性組熱異方伝導構造体は、上記光硬化性組成物を介して接合することにより容易に作製することができ、熱伝導性に優れ、効率よく発熱体から放熱体に熱が流れる。

(8)

13

14

【0062】

【図面の簡単な説明】

【図1】熱異方伝導構造体の一例を示す説明図である。

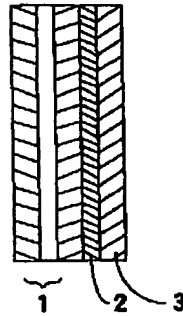
【符号の説明】

1 プラズマディスプレイモジュール

2 光硬化性組成物

3 アルミ放熱板

【図1】



フロントページの続き

(51) Int. Cl. 7

識別記号

F I

テーマコード\* (参考)

H O 1 L 23/373

H O 1 L 23/36

M

Fターム(参考) 4F071 AA04 AA51 AA78 AB26 AC15

AF44Y AG05 AG15 AH12

BA02 BB02 BB12 BC01 BC02

4J002 BB201 BC101 BG071 BH012

BH022 CF111 CG021 CH051

CK041 CL071 CM011 CP051

CP091 DA027 DA037 DA077

DA087 DA097 DA107 DE077

DE097 DE137 DE147 DE167

DE237 DF017 DJ007 DJ017

DJ037 DJ057 DL007 EE046

EF126 EH096 EL136 EL146

EP016 EP026 EU026 EW126

FD010 FD017 FD020 FD150

FD330 GQ00 GQ05

5F036 AA01 BA04 BA26 BB21 BD03